

⑫ 公開特許公報(A) 平4-33907

⑤ Int.Cl.⁵
C 08 F 265/06識別記号
MQM庁内整理番号
7142-4J

④ 公開 平成4年(1992)2月5日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全10頁)

⑭ 発明の名称 グラフト共重合体を製造する方法

⑯ 特 願 平2-141169

⑰ 出 願 平2(1990)5月29日

⑱ 発 明 者 松 葉 邦 美 兵庫県加古川市平岡町山之上684-33
 ⑱ 発 明 者 長 谷 川 俊 彦 兵庫県加古郡播磨町北本荘6丁目3番23号
 ⑱ 発 明 者 細 井 英 機 兵庫県神戸市垂水区西舞子8丁目16-19-1006
 ⑲ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外2名

明 細 書

1 発明の名称

グラフト共重合体を製造する方法

2 特許請求の範囲

1 アルキル基の炭素数が2～8であるアルキルアクリレート79.9～99.9重量%、多官能性単量体0.1～5重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体0～20重量%からなる架橋ゴム重合体40～75重量部に対し、メチルメタクリレート50～100重量%、アルキル基の炭素数が2～4であるアルキルメタクリレート0～50重量%およびこれらと共重合可能なその他の単量体0～30重量%からなる枝部単量体成分60～25重量部を、総量が100重量部になるように重合させて、えられるグラフト共重合体からメチルエチルケトンで抽出される成分の0.2g/100ccアセトン溶液を30℃で測定して求めた η_{sp} と、該

グラフト共重合体の100重量部の重合に用いた架橋ゴム重合体部数(A)とが、式(1)：

$$\eta_{sp}/C > (A) / 80 \quad (1)$$

(式中、Cは100ccのアセトンに溶解させた成分のg数、すなわち0.2を表わす)の関係を満たし、かつメチルエチルケトン抽出の不溶分として分離される成分のグラフト共重合体中の比率(%)とグラフト共重合体中の架橋ゴム重合体の比率(%)とが式(2)：

$$((\text{グラフト共重合体中の不溶分の比率}(\%)) / (\text{グラフト共重合体中の架橋ゴム重合体の比率}(\%)) - 1) > 0.1 \quad (2)$$

の関係を満たすグラフト共重合体を製造する方法。

2 架橋ゴム重合体のラテックスの存在下に、枝部単量体を加えて重合させたのち、凝固、脱水、乾燥を行なう請求項1記載の方法。
 3 架橋ゴム重合体のラテックスの存在下に、枝部単量体の一部を加えて重合させてえられたラテックスと、架橋ゴム重合体のない系で

残りの枝部単量体を乳化重合させてえられたラテックスとを、ラテックスの状態で混合し、凝固、脱水、乾燥を行なう請求項 1 記載の方法。

- 4 架橋ゴム重合体のラテックスの存在下に、枝部単量体の一部を加えて重合させたのち、凝固、脱水、乾燥させたパウダーと、架橋ゴム重合体のない系で残りの枝部単量体を重合させてえられたパウダーとをパウダー状態で混合する請求項 1 記載の方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高度に耐候性、耐衝撃性および 2 次加工性に優れ、成形加工してえられた成形品を圧空成形または真空成形する際に均一にかつ高延伸しうる塩化ビニル系樹脂組成物の調製に用いる特定のグラフト共重合体を製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

ニル化合物、不飽和ニトリルをグラフト重合させる方法が提案されている（特公昭 51-28117 号公報）。

この方法によるグラフト共重合体を用いると、製造される成形品の耐候性は優れており、近年、窓枠など長期の耐候性を必要とする分野に本格的に使用されてきている。

この方法によるグラフト共重合体を用いると、製造される成形品の耐候性の面では満足できるものではあるが、耐衝撃性と同時に一般に 2 次加工性といわれている成形板を再度加熱して再加工する際の成形性、加工性を満足させるにはまだ不十分である。

なお、前記 2 次加工性が重要視されるようになってきているのは、次のような理由による。

たとえば、大型の看板や大型テレビ、ディスプレイのハウジングなどは、従来射出成形法により同一の物が多量に成形加工されていたが、ユーザーの好みの多様化から同じ物が多量に成形加工されることが少なくなり、むしろ少量多

一般に知られているように、塩化ビニル系樹脂成形品は耐衝撃性に劣る。この耐衝撃性を改良するため多くの方法が提案されている。なかでもブタジエン系ゴム状重合体にメチルメタクリレートやスチレンあるいはアクリロニトリルをグラフト重合させた MBS 樹脂が、現在広く使用されている。

しかし、MBS 樹脂を塩化ビニル系樹脂と混合して用いると、耐衝撃性は改良されるが耐候性がわるく、製造された成形品を屋外で使用すると、耐衝撃性が著しく低下するという欠点がある。それゆえ、現在 MBS 樹脂の使用が制限されている。

この耐候性が低下する主な原因は、MBS 樹脂に含まれるブタジエン単位の紫外線劣化に基づくものと考えられている。MBS 樹脂の耐候性を改良し、かつ耐衝撃性を付与するため、2 重結合を全く含有しないアルキルアクリレートと架橋剤とからなる架橋アルキルアクリレートゴム状重合体に、メチルメタクリレート、芳香族ビ

品種の生産が多くなってきている。

このような状況下では、射出成形法によると金型代が高くつくためコストアップとなり、コストがあわなくなっている。

このため、近年このような用途に対して、塩化ビニル系樹脂と耐候性強化剤とからなる塩化ビニル系樹脂組成物をカレンダー法または押出成形法で成形して成形板をえたのち、再度 150 ～ 200℃ 程度に加熱して圧空成形または真空成形して目的とする成形体をうる加工方法が増えてきている。

このような成形加工方法に対して従来の技術で作られた耐候性強化剤を用いた組成物を適用したばあい、150 ～ 200℃ での伸び（高温下での伸び）が不足しているため成形体のコーナーが鋭角にならない、あるいは偏肉してしまい均一な成形体がえられないなどの問題が生じる。したがって、これらの用途に対する耐候性強化剤の使用が限定されている。

すなわち、従来から開示されている技術によ

る組成物では、前記のようにしてえられた成形板を再度加熱して再加工する際の成形性、加工性（2次加工性）が充分でなく、このような特性を満足するものに対する要望が高くなってきているためである。

〔発明が解決しようとする課題〕

アルキルアクリレートを主体とする架橋ゴム重合体を使用したグラフト共重合体において、該グラフト共重合体を塩化ビニル系樹脂組成物に使用したばあいに、えられる成形品の耐衝撃性を向上させるために架橋ゴム重合体の使用割合を多くすると、成形品を圧空成形などの2次加工にかけたばあいに高温時の伸びが不足し、結果としてやぶれや偏肉をおこし、いわゆる2次加工性が充分でなくなる。

本発明は、前記のごとき架橋ゴム重合体の使用割合を多くした結果として生じる2次加工性の問題を解決し、塩化ビニル系樹脂組成物の成形品に高い耐衝撃性を発現させることができるとともに、優れた耐候性を与えるグラフト重合

体をうることを目的としてなされたものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は

アルキル基の炭素数が2～8であるアルキルアクリレート79.9～99.9%（重量%、以下同様）、多官能性単量体0.1～5%およびこれらと共重合可能な他の単量体0～20%からなる架橋ゴム重合体40～75部（重量部、以下同様）に対し、メチルメタクリレート50～100%、アルキル基の炭素数が2～4であるアルキルメタクリレート0～50%およびこれらと共重合可能なその他の単量体0～80%からなる枝部単量体成分80～25部を、総量が100部になるように重合させて、えられるグラフト共重合体からメチルエチルケトンで抽出される成分の0.2g/100ccアセトン溶液を30℃で測定して求めた η_{sp} と、えられるグラフト共重合体100部中の架橋ゴム重合体部数(A)とが、式(1)：

$$\eta_{sp}/C > (A) / 80 \quad (1)$$

（式中、Cは100ccのアセトンに溶解させた成

分のg数、すなわち0.2を表わす）の関係を満たし、かつメチルエチルケトン抽出の不溶分として分離される成分のグラフト共重合体中の比率（%）とグラフト共重合体中の架橋ゴム重合体の比率（%）とが式(2)：

$$\left(\frac{\text{（グラフト共重合体中の不溶分の比率（％））}}{\text{（グラフト共重合体中の架橋ゴム重合体の比率（％））}} - 1 \right) > 0.1 \quad (2)$$

の関係を満たすグラフト共重合体を製造する方法

に関する。

〔実施例〕

本発明に用いる架橋ゴム重合体は、アルキル基の炭素数が2～8であるアルキルアクリレート79.9～99.9%、多官能性単量体0.1～5%、好ましくは0.5～5%、さらに好ましくは1～4%およびこれらと共重合可能な他の単量体0～20%を用いて、たとえば通常の乳化重合法により製造される。

前記アルキル基の炭素数が2～8のアルキル

アクリレートは耐候性に優れ、かつ、耐衝撃性向上ゴム成分形成のために使用される成分であり、その具体例としては、たとえばエチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどが代表的なものとして例示される。これらは単独で用いてもよく併用してもよい。

前記多官能性単量体は架橋剤として使用される成分であり、その具体例としては、たとえばジビニルベンゼンなどの芳香族多官能ビニル化合物、モノエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどの多価アルコールのジメタクリル酸エステルやトリメタクリル酸エステルあるいはジアクリル酸エステルやトリアクリル酸エステル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリルなどの不飽和カルボン酸のアリルエステル、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレートなどのジアリル化合物やトリアリル化合物などが代表的なものとして例示されうる。これら多官能性架橋

剤のうちでは、官能基の少なくとも1個の反応性が他の官能基の反応性と異なるものが、少量の多官能性単量体で架橋ゴム重合体をうることができるため好ましい。

前記架橋ゴム重合体の製造にあたって使用される前記アルキルアクリレートおよび多官能性単量体と共重合可能な単量体は、その具体例として、炭素数が2~8以外のアルキル基を持つアルキルアクリレート、その他のアクリル酸エステル、アクリル酸、アクリル酸の金属塩、アクリルアミド、アルキルメタクリレート、メタクリル酸、メタクリル酸の金属塩、メタクリルアミド、芳香族ビニル化合物、その誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルエステル系化合物、ハロゲン化ビニルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、併用してもよい。

前記架橋ゴム重合体を製造する際の前記アルキルアクリレートの割合が79.9%未満になると耐衝撃性または耐候変色が問題となり、99.9%

をこえると多官能性単量体の割合が少なくなりすぎ、これを用いる効果が充分えられなくなる。また、多官能性単量体の割合が5%をこえるばあいには、該架橋ゴム重合体から製造されるグラフト共重合体を配合した塩化ビニル系樹脂組成物を成形したとき、耐衝撃性が低下し、好ましくない。

このようにして製造される架橋ゴム重合体の平均粒子径は、耐衝撃性を向上させるという観点からすると大きい方が好ましく、実用的には1500Å以上、好ましくは1700Å以上であることが望ましい。このような架橋ゴム重合体の平均粒子径をうる方法には種々の方法があり、とくに限定はないが、通常容易に製造される1000Å程度の平均粒子径のものを、グラフト重合させる前に通常の方法で凝集肥大化させてもよい。しかし、通常のシード重合法により平均粒子径1500Å以上の架橋ゴム重合体をうる方が、耐衝撃性への寄与の少ない小粒子の割合が少なくなるのでさらに好ましい。

本発明においては、前記架橋ゴム重合体に、メチルメタクリレート50~100%、好ましくは70~100%、アルキル基の炭素数が2~4であるアルキルメタクリレート0~50%、好ましくは0~30%およびこれらと共重合可能なその他の単量体0~30%、好ましくは0~20%からなる枝部単量体成分がグラフト重合せしめられる。

前記枝部単量体成分は、耐衝撃性、2次加工性の改良度を高めるために使用される成分であり、塩化ビニル系樹脂と相溶する成分であることが重要である。塩化ビニル系樹脂と相溶する成分として代表的なものとして、メチルメタクリレートがよく知られており、本発明においてもメチルメタクリレートを用いることが必須である。

一方、前記アルキル基の炭素数が2~4であるアルキルメタクリレートはメチルメタクリレートによるすぐれた相溶性を低下することなくグラフト共重合体の分散性を向上するために用いられる成分であり、その具体例としては、エ

チルメタクリレート、ブチルメタクリレート、プロピルメタクリレートなどが例示される。

また、前記枝部単量体として使用されるメチルメタクリレートなどと共重合可能なその他の単量体成分は、その具体例として、とくにメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアルキルアクリレート、スチレン、アクリロニトリルから選ばれた単量体成分がメチルメタクリレートによる優れた相溶性を損わせることなく、耐衝撃性や2次加工性を発現させる効果が高いという点から好ましい。

前記枝部単量体成分中に占めるメチルメタクリレートの量が50%未満になると、2次加工性の低下が見られ、好ましくない。

本発明によるグラフト共重合体は、架橋ゴム重合体40~75部、好ましくは45~65部に対して枝部単量体60~25部、好ましくは55~35部を合計量が100部になるように用いて重合させてえられる。該架橋ゴム重合体の量が40部未満になると、塩化ビニル系樹脂組成物を調製して成形

品を製造したばあいには耐衝 性改良効果の劣るものとなり、実用的でなくなり、一方、75部をこえると2次加工性の改善効果が充分でなくなる。

グラフト重合に際しては、枝部単量体成分全量を一度に加えて重合させてもよく、全量または一部を連続的にまたは間歇的に加えて重合させてもよい。重合度を高めるには、枝部単量体成分の全量あるいは一部を少量の触媒の存在下に一度に加えて重合を進めるのが好ましい。また、枝部単量体成分はすべてを混合して用いてもよく、それぞれが枝部単量体成分の組成範囲内で異なる組成になるように調製するなどして2段またはそれ以上の多段で重合させてもよい。

このようにしてえられるグラフト共重合体ラテックスは、噴霧乾燥、あるいは塩析または酸析を行ない、加熱処理後、濾過、洗浄、乾燥せしめられる。

凝固時に通常加えられる老化防止剤あるいは紫外線吸収剤などを加えてもよい。

$$\eta_{sp}/C > (A) / 80 \quad (1)$$

(式中、Cは100ccのアセトンに溶解させた成分のg数、すなわち0.2、(A)はえられるグラフト共重合体中の架橋ゴム重合体部数、すなわち、グラフト共重合体100部中にしめる架橋ゴム重合体の部数を表わす)を満たすものとする。2次加工性を良好に保ち、かつ架橋ゴム重合体の使用割合を多くすることによる耐衝撃性の向上をはかる上で必須である。 η_{sp}/C が式(1)を満たさないばあい、グラフト枝部の重合度が低くなり、十分な2次加工性がえられず、また、高温時の伸びが低下する。

前記メチルエチルケトン抽出成分の η_{sp}/C は式(1)を満たす範囲であればよく、異なった分子重量分布をもった成分の混合物であってもよい。

また、本発明においては、えられるグラフト共重合体をメチルエチルケトンで抽出したばあいにメチルエチルケトン抽出により不溶分として分離される成分のグラフト共重合体中の比率(%)とグラフト共重合体中の架橋ゴム重合体

また、架橋ゴム重合体のラテックスの存在下に、枝部単量体の一部を加えて重合させてえられたラテックスと、架橋ゴム重合体のない系で残りの枝部単量体を乳化重合させてえられたラテックスとをラテックスの状態に混合し、凝固、脱水、乾燥させ、本発明によるグラフト共重合体をえてもよい。

さらに、架橋ゴム重合体のラテックスの存在下に枝部単量体の一部を加えて重合させたのち、凝固、脱水、乾燥させてえられたパウダーと、架橋ゴム重合体のない系で残りの枝部単量体を重合させてえられたパウダーとをパウダー状態で混合して本発明によるグラフト共重合体をえてもよい。

本発明においては、グラフト共重合体中の枝部重合体(以下、グラフト枝部ともいう)の重合度を高めることが、すなわちグラフト共重合体からメチルエチルケトンにより抽出される成分の0.2 g/100ccアセトン溶液の30℃での粘度から求められた η_{sp} が、式(1)：

の比率(%)とが式(2)：

$$\left\{ \left(\text{グラフト共重合体中の不溶分の比率}(\%) \right) / \left(\text{グラフト共重合体中の架橋ゴム重合体の比率}(\%) \right) - 1 \right\} > 0.1 \quad (2)$$

を満たすことが必要であり、このばあいには、高温時伸びおよび強度ともに良好となる。

前記式(2)におけるグラフト共重合体中の不溶分の比率(%)とは、グラフト共重合体100部をメチルエチルケトンに溶解したのち、遠心分離してえられた沈殿分の部数のことであり、グラフト共重合体中の架橋ゴム重合体の比率(%)とは、グラフト共重合体100部を重合するとき用いた架橋ゴム重合体の部数のことである。

前記のごとき本発明によるグラフト共重合体は、アルキルアクリレートを主体とする架橋ゴム重合体とアルキルメタクリレートを主成分として含む特定の枝部単量体成分とから形成されており、グラフト重合した部分(グラフト枝部)の重合度(メチルエチルケトン抽出分の重合度)およびそのメチルエチルケトン抽出不溶分の割

合が式(1)および式(2)の関係を満たすように調整されたものである。また、前記架橋ゴム重合体のグラフト共重合体中にしめる割合を40~75%としたものである。その結果、塩化ビニル系樹脂組成物にして成形品にしたばあいの耐衝撃性を高く保つと同時に、成形品の2次加工性をも大幅に改善することができ、高温時伸びおよび強度ともに良好となる。

えられたグラフト共重合体は、塩化ビニル系樹脂と混合することにより、成形品にしたばあいに耐候性、耐衝撃性を高く保つと同時に成形品の2次加工性をも大幅に改善することができる塩化ビニル樹脂系組成物がえられる。

なお、本明細書にいう塩化ビニル系樹脂とは、塩化ビニル単独重合体をはじめ、塩化ビニルを70%以上含む共重合体および塩素化ポリ塩化ビニルのごとき塩化ビニル樹脂の誘導体をも含む概念である。

前記塩化ビニル系樹脂に対するグラフト共重合体の混合量は用途により異なるが、一般的に

に加熱し、ブチルアクリレート 100部、アリルメタクリレート 2.0部およびクメンハイドロパーオキシド 0.1部からなる単量体混合溶液の5%を仕込んだ。ついで残り95%の単量体混合溶液を4時間を要して滴下した。添加終了後1.5時間後重合を行なって重合を完結させた。

えられた重合体の収率は97%であり、えられたラテックスの平均粒子径は900Åであった。

(B) 架橋ゴム重合体の製造

(A)でえられたラテックスをシードとして用い、シード重合を行なった。

蒸留水	250	部
(A)でえられたラテックス(固形分として)	10	"
SFS	0.1	"
EDTA・2Na	0.008	"
硫酸第1鉄・7水塩	0.002	"

前記組成の混合物をガラス反応器に仕込んで40℃に加熱したのち、ブチルアクリレート90部、アリルメタクリレート2部およびクメンハイド

ロパーオキシド 0.1部からなる単量体混合物を4時間にわたり連続的に添加した。また、単量体混合物の添加と同時に、1部のステアリン酸カリウムを5%水溶液にしたものを4時間にわたり連続的に添加した。添加終了後0.05部のSFSを追加し、さらに5時間重合を行ない、架橋ゴム重合体ラテックスをえた。

(A) 架橋ゴム重合体の製造に使用するシードの製造

温度計、攪拌機、運流冷却器、チッ素流入口装置、単量体添加装置を有するガラス反応器につぎのものを仕込んだ。

蒸留水	250	部
ロジン酸カリ	0.5	"
ステアリン酸カリ	0.5	"
ホルムアルデヒドスルホキシド		
酸ナトリウム(SFS)	0.1	"
Na ₃ PO ₄ ・12H ₂ O	0.45	"
EDTA・2Na	0.008	"
硫酸第1鉄・7水塩	0.002	"
そののち、チッ素気流中で攪拌しながら40℃		

ロパーオキシド 0.1部からなる単量体混合物を4時間にわたり連続的に添加した。また、単量体混合物の添加と同時に、1部のステアリン酸カリウムを5%水溶液にしたものを4時間にわたり連続的に添加した。添加終了後0.05部のSFSを追加し、さらに5時間重合を行ない、架橋ゴム重合体ラテックスをえた。

前記単量体混合物の転化率は98%であり、えられたラテックスの平均粒子径は2000Åであった。

(C) グラフト共重合体の製造

ガラス反応器に下記組成になるように原料を仕込み、45℃にてチッ素気流下で水性分散液の酸濃度が0.5ppm以下になるまで加熱攪拌した。

(B)でえられた架橋ゴム重合体ラテックス(固形分として)	55	部
SFS	0.05	"
EDTA・2Na	0.01	"
硫酸第1鉄・7水塩	0.005	"

ついで下記枝部単量体成分を3時間で連続的

に添加した。

メチルメタクリレート	40	部
ブチルアクリレート	5	"
クメンハイドロパーオキシド	0.04	"

添加終了後さらにクメンハイドロパーオキシド 0.01 部を追加し、2 時間攪拌を続けて重合を完結させた。転化率は、99.7%であった。

えられたグラフト共重合体ラテックスを塩析、脱水、乾燥させることにより、目的とするグラフト共重合体をえた。

えられたグラフト共重合体からメチルエチルケトンにより抽出される成分の η_{sp}/C およびグラフト比を後述の方法により求めた。結果を第 1 表に示す。

(η_{sp}/C)

グラフト共重合体を 30℃ のメチルエチルケトンに 24 時間浸漬後、遠心分離により可溶分を分離したのちメタノールにより再沈精製して乾燥させ、えられた抽出成分を 0.2g/100cc アセトン溶液にして 30℃ で粘度を測定し、 η_{sp} を出す。

ブチルスズメルカプト系安定剤	3	"
ステアリン酸ブチル	1	"
脂肪酸のポリグリコールエステル	0.5	"

(アイゾット衝撃強度)

ASTM D 256-56 に準拠し、0℃、厚さ 3 mm、V ノッチ付き試料の強度 (kg · cm / cd) を測定した。

(高温時伸び)

ロールプレスによりえた厚さ 3 mm 板を切削し、JIS 2 号ダンベルを作製した。このダンベルを JIS K6745 により 180℃ にて引っ張り、破断時の伸び (%) を測定した。

実施例 2 ~ 4

実施例 1 の (C) において使用した架橋ゴム重合体の部数、グラフト重合時の開始剤系 (SFS、クメンハイドロパーオキシド) の使用部数を変量することによりメチルエチルケトン可溶分の η_{sp}/C を変更した以外は実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体をえた。

実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体の評

C は 100cc の溶媒に溶解させた抽出成分の g 数であり、このばあい 0.2 である。

(グラフト比)

グラフト共重合体をメチルエチルケトンに 30℃ で 24 時間浸漬後、遠心分離により不溶分と可溶分とを分離する。グラフト共重合体中の不溶分の比率 (%) およびグラフト共重合体に含まれる架橋ゴム重合体の比率 (%) から次式にしたがいグラフト比を計算する。

グラフト比 = (グラフト共重合体中の不溶分の比率 (%)) / (グラフト共重合体中の架橋ゴム重合体の比率 (%)) - 1

えられたグラフト共重合体を、下記の配合処方 1 にしたがって配合し、180℃ にて 8 分間ロール混練後 190℃ の熱プレスで 15 分間圧縮成形し、0℃ アイゾット衝撃強度、高温時伸びを下記方法により測定した。結果を第 1 表に示す。

(配合処方 1)

塩化ビニル樹脂 ($\bar{P} = 800$)	100	部
グラフト共重合体	20	"

価、成形した成形体の物性の測定を行なった。結果を第 1 表に示す。

比較例 1 ~ 5

実施例 1 の (C) において、使用する架橋ゴム重合体の部数、開始剤系の部数を変えてメチルエチルケトン可溶分の η_{sp}/C を変更した以外は実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体をえた。

実施例 1 と同様にしてグラフト共重合体の評価、成形した成形体の物性の測定を行なった。結果を第 1 表に示す。

[以下余白]

第 1 表

実施例番号	グラフト共重合体中の架橋ゴム重合体数 (A)	η_{sp}/C	(A)/80	グラフト比	アイソット衝撃強度 (0℃) (kgcm/cm ²)	高温時伸び (180℃) (%)
1	55	1.0	0.69	0.70	52	480
2	50	0.7	0.63	0.70	36	470
3	50	1.5	0.63	0.72	40	520
4	75	1.2	0.94	0.18	120	480
比較例 1	75	0.7	0.94	0.18	118	220
2	50	0.3	0.63	0.71	38	200
3	90	0.5	1.13	0.06	40	130
4	90	1.5	1.13	0.05	48	150
5	30	1.5	0.38	1.20	5	590

結果を第2表に示す。

また、えられたグラフト共重合体の(A)/80は、すべて 0.69 であった。

なお、第2表におけるMMA はメチルメタクリレート、BMA はブチルメタクリレート、BAはブチルアクリレート、ANはアクリロニトリルを示す。

比較例 6 ~ 8

実施例1の(C)における枝部単量体成分を第2表に示すように変更した以外は実施例1と同様な操作を行ない、グラフト共重合体をえた。

実施例1と同様にしてグラフト共重合体の評価、成形した成形体の物性の測定を行なった。結果を第2表に示す。

また、えられたグラフト共重合体の(A)/80はすべて 0.69 であった。

〔以下余白〕

第 2 表

実施例番号	枝部単量体成分 (部)				η_{sp}/C	グラフト比	アイソット衝撃強度 (0℃) (kgcm/cm ²)	高温時伸び (180℃) (%)
	MMA	BMA	BA	AN				
5	30	10	5	1	1.1	0.70	55	440
6	37	1	1	8	1.0	0.70	60	480
7	25	20	1	1	1.0	0.73	50	480
比較例 6	20	20	5	1	1.2	0.74	48	280
7	25	1	20	1	1.2	0.74	50	200
8	15	20	1	10	1.0	0.71	32	240

第1表の結果から 0.1をこえるグラフト比を有し、 η_{sp}/C とグラフト共重合体中の架橋ゴム重合体部数(A)が式(1)の関係を満たし、かつ40部以上の架橋ゴム重合体を含むグラフト共重合体は、アイソット衝撃強度および高温時伸びともに優れていることがわかる(実施例1~4)。

一方、 η_{sp}/C が式(1)の関係を満たさないばあいには、著しく高温時伸びが低下することがわかる(比較例1~3)。

また、グラフト比が 0.1以下であるばあいにも高温時伸びが低いことがわかる(比較例4)。

さらに、架橋ゴム重合体が40部未満のばあいには、アイソット衝撃強度が著しく低下することがわかる(比較例5)。

実施例 5 ~ 7

実施例1の(C)における枝部単量体成分を第2表に示すように変更した以外は実施例1と同様の操作を行ない、グラフト共重合体をえた。

実施例1と同様にしてグラフト共重合体の評価、成形した成形体の物性の測定を行なった。

第2表の結果から、枝部単量体成分の組成が本発明における組成範囲にあるばあいには、成形体は優れた高温伸びを示すが、枝部単量体成分中のメチルメタクリレートの割合が50%未満となったばあい（比較例6、8）およびメチルメタクリレートの割合が50%以上であっても、メチルメタクリレートと炭素数2～4のアルキルメタクリレート以外の単量体の割合が30%をこえたばあい（比較例7）には、高温時伸びの低下することがわかる。

実施例8

①枝部単量体のみの共重合体の製造

蒸留水 200部、ステアリン酸カリウム 2.0部、カリウムパーサルフェート 0.1部をガラス反応器に仕込み、70℃に加熱したのち実施例1の①において用いた枝部単量体成分と同一組成の単量体混合物 100部（メチルメタクリレート88.9部、ブチルアクリレート11.1部）を5時間にわたり連続的に添加した。添加終了後2時間にわたり攪拌を続け、枝部単量体のみからなる共重

合体ラテックス（L-1）をえた。

えられたラテックスを凝固、乾燥させたのち0.2g/100ccアセトン溶液を調製して求めた η_{sp}/C は1.0であった。

②グラフト共重合体の製造

比較例1でえられた共重合体のラテックスと、①でえられた枝部単量体のみからの共重合体ラテックス（L-1）とを、固形分換算で3：1の割合になるようにラテックス状態のまま混合し、凝固乾燥して最終のグラフト共重合体をえた。

えられたグラフト共重合体のメチルエチルケトン可溶分の η_{sp}/C は、0.95であった。

実施例1と同様にしてグラフト共重合体の評価、成形した成形体の物性の測定を行なった。結果を第3表に示す。

比較例9

①枝部単量体のみからの共重合体の製造

実施例8の①の枝部単量体のみの共重合において、単量体混合物にターシャリードデシルメルカプタン 0.5部を添加した以外は実施例8の

①と同様な操作を行ない、共重合体ラテックス（L-2）をえた。えられたラテックスを凝固、乾燥させたのち0.2g/100ccアセトン溶液を調製して求めた η_{sp}/C は0.2であった。

②グラフト共重合体の製造

実施例8の②において、ラテックス（L-1）のかわりにラテックス（L-2）を用いた以外は実施例8の②と同様の操作を行ない、最終のグラフト共重合体をえた。

えられた最終のグラフト共重合体のメチルエチルケトン可溶分の η_{sp}/C は0.3であった。実施例1と同様にしてグラフト共重合体の評価、成形した成形体の物性の測定を行なった。結果を第3表に示す。

実施例9

実施例8の②において行なったラテックス状態で混合して凝固、乾燥させるかわりに、それぞれのラテックスを別々に凝固、乾燥させ、パウダー状態で混合し、最終のグラフト共重合体をえた。

えられたグラフト共重合体のメチルエチルケトン可溶分の η_{sp}/C は0.95であった。実施例1と同様にしてグラフト共重合体の評価、成形した成形物の物性の測定を行なった。結果を第3表に示す。

[以下余白]

表 3 続

実施例番号	グラフト共重合体中の架橋ゴム重合体部数 (A)	η_{sp}/C	(A)/80	グラフト比	アイソット衝撃強度 (0℃) (kg/cm ²)	高温時伸び (180℃) (%)
1	55	1.00	0.89	0.70	52	480
8	58.25	0.95	0.70	0.18	58	450
9	58.25	0.95	0.70	0.18	55	450
比較例1	75	0.70	0.94	0.18	118	220
9	58.25	0.30	0.70	0.18	50	200

第3表の結果から、枝部単量体の一部を架橋ゴム重合体のない系で別途重合させた部分と架橋ゴム重合体の存在下で残りの枝部単量体を重合させてえられたグラフト共重合体部分とを、ラテックス状態で混合して最終のグラフト共重合体を製造しても（実施例8）、またパウダー状態で混合して最終のグラフト共重合体を製造しても（実施例9）、目的とする特性を有するグラフト共重合体がえられることがわかる。

〔発明の効果〕

本発明の方法によりえられたグラフト共重合体を用いると、耐候性、耐衝撃性、2次加工性に優れた成形品を与える塩化ビニル系樹脂組成物がえられる。

特許出願人

鐘淵化学工業株式会社

代理人 弁理士

朝日奈宗太 ほか2名



Matsuba,
Hasegawa,
Hosoi

similar to 4670,509

Brief Explanation of JP-A-4-33907

Kanegafuchi Company

JP-A-4-33907 discloses a process for preparing a graft copolymer by polymerizing 25 to 60 parts by weight of a graft monomer component, which is composed of 50 to 100 % by weight of methyl methacrylate, 0 to 50 % by weight of an alkyl methacrylate having a C₂ to C₄ alkyl group and 0 to 30 % by weight of other monomers copolymerizable therewith, in the presence of 75 to 40 parts by weight of a crosslinked rubbery polymer, which is composed of 79.9 to 99.9 % by weight of an alkyl acrylate having a C₂ to C₈ alkyl group, 0.1 to 5 % by weight of a polyfunctional monomer and 0 to 20 % by weight of other monomers copolymerizable therewith, so that the total amount is 100 parts by weight, wherein η_{sp} of a component extracted from the graft copolymer with methyl ethyl ketone measured at 30°C with respect to its 0.2g/100cc acetone solution and the amount (A) (part by weight) of the crosslinked rubbery polymer used to prepare 100 parts by weight of the graft copolymer satisfy the equation (1):

$$\eta_{sp}/C > (A)/80 \quad (1)$$

in which C is the number of grams of the component dissolved in 100 cc of acetone, that is, C denotes 0.2, and the proportion (%) of a component separated as a methyl ethyl ketone-insoluble matter in the graft copolymer and the proportion (%) of the crosslinked rubbery polymer in the graft copolymer satisfy the equation (2):

$$[(\text{proportion \% of the insoluble matter in graft copolymer})/(\text{proportion of crosslinked rubber polymer in graft copolymer})] - 1 > 0.1 \quad (2).$$

The graft copolymers prepared in the working examples have an η_{sp}/C of 0.7 (Example 2) to 1.5 (Example 3).

JP-A-4-33907 discloses that molded articles of vinyl chloride resins having excellent weatherability, impact resistance and secondary processability are obtained by incorporating the graft copolymer into the vinyl chloride resins in an amount of 10 to 30 parts by weight per 100 parts by weight of the vinyl chloride resins.